

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 29 November 2000 (29.11.00)	
International application No. PCT/JP00/02568	Applicant's or agent's file reference WO-SS2000-2
International filing date (day/month/year) 19 April 2000 (19.04.00)	Priority date (day/month/year) 21 April 1999 (21.04.99)
Applicant ARAKI, Eiichi et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
 08 November 2000 (08.11.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Antonia Muller
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

100

101

102

103

104

105

106

107

108

109

110

111

112

113

114

115

116

117

118

119

120

121

122

123

124

125

126

127

128

129

130

131

132

133

134

135

136

137

138

139

140

141

142

143

144

145

146

147

148

149

150

151

152

153

154

155

156

157

158

159

160

161

162

163

164

165

166

167

168

169

170

171

172

173

174

175

176

177

178

179

180

181

182

183

184

185

186

187

188

189

190

191

192

193

194

195

196

197

198

199

200

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

YOSHIDA, Minoru
2-32-1301, Tamatsukuri-motomachi,
Tennoji-ku
Osaka-shi, Osaka 543-0014
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 16 June 2000 (16.06.00)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference WO-SS2000-2	
International application No. PCT/JP00/02568	International filing date (day/month/year) 19 April 2000 (19.04.00)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 21 April 1999 (21.04.99)
Applicant SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO., LTD. et al	

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
21 April 1999 (21.04.99)	11/113056	JP	09 June 2000 (09.06.00)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Zakaria EL KHODARY

Telephone No. (41-22) 338.83.38

003356136

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

**NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES**

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

To:

YOSHIDA, Minoru
2-32-1301, Tamatsukuri-motomachi,
Tennoji-ku
Osaka-shi, Osaka 543-0014
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 02 November 2000 (02.11.00)		IMPORTANT NOTICE	
Applicant's or agent's file reference WO-SS2000-2			
International application No. PCT/JP00/02568	International filing date (day/month/year) 19 April 2000 (19.04.00)	Priority date (day/month/year) 21 April 1999 (21.04.99)	
Applicant SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO., LTD. et al			

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:

US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

EP

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 02 November 2000 (02.11.00) under No. WO 00/64979

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a **demand for international preliminary examination** must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the **national phase**, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer J. Zahra
Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Telephone No. (41-22) 338.83.38

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

INFORMATION CONCERNING ELECTED
OFFICES NOTIFIED OF THEIR ELECTION

(PCT Rule 61.3)

To:

YOSHIDA, Minoru
2-32-1301, Tamatsukuri-motomachi,
Tennoji-ku
Osaka-shi, Osaka 543-0014
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 29 November 2000 (29.11.00)		IMPORTANT INFORMATION	
Applicant's or agent's file reference WO-SS2000-2			
International application No. PCT/JP00/02568	International filing date (day/month/year) 19 April 2000 (19.04.00)	Priority date (day/month/year) 21 April 1999 (21.04.99)	
Applicant SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO., LTD. et al			

1. The applicant is hereby informed that the International Bureau has, according to Article 31(7), notified each of the following Offices of its election:

EP :AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE
National :US


2. The following Offices have waived the requirement for the notification of their election; the notification will be sent to them by the International Bureau only upon their request:

None

3. The applicant is reminded that he must enter the "national phase" **before the expiration of 30 months from the priority date** before each of the Offices listed above. This must be done by paying the national fee(s) and furnishing, if prescribed, a translation of the international application (Article 39(1)(a)), as well as, where applicable, by furnishing a translation of any annexes of the international preliminary examination report (Article 36(3)(b) and Rule 74.1).

Some offices have fixed time limits expiring later than the above-mentioned time limit. For detailed information about the applicable time limits and the acts to be performed upon entry into the national phase before a particular Office, see Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The entry into the European regional phase is postponed **until 31 months from the priority date** for all States designated for the purposes of obtaining a European patent.

<p>The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland</p> <p>Facsimile No. (41-22) 740.14.35</p>	<p>Authorized officer:</p> <p>Antonia Muller </p> <p>Telephone No. (41-22) 338.83.38</p>
---	---

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference WO-SS2000-2	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP00/02568	International filing date (day/month/year) 19 April 2000 (19.04.00)	Priority date (day/month/year) 21 April 1999 (21.04.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08L 77/00, C08J 3/03 // C09D 177/00, C09J 177/00, C10M 107/44		
Applicant SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO., LTD.		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.
- ☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).
- These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 08 November 2000 (08.11.00)	Date of completion of this report 18 July 2001 (18.07.2001)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/02568

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the claims:
pages _____, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims		YES
	Claims	1-18	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-18	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-18	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

The inventions described in Claims 1-18 are not novel over Documents 1-4 cited in the international search report.

Document 1 discloses an aqueous dispersion of a piperazine-containing polyamide resin having a particle size of less than approximately 20 microns, and the disclosed aqueous dispersion also includes a base to neutralize the residual acidity of the piperazine-containing polyamide resin.

Document 2 discloses an aqueous dispersion of a polyamide resin of a mean particle size of less than 10 microns, and the disclosed aqueous dispersion also includes a base to neutralize the polyamide resin.

Document 3 discloses an aqueous dispersion of a polyamide resin, and the disclosed aqueous dispersion also includes a base to react with free carboxyl groups in the polyamide resin.

Document 4 discloses an aqueous microdispersion which includes a polyamide resin, water and a neutralizing base, and the size of the polyamide particles in the disclosed aqueous microdispersion is less than approximately 1000 nanometers.

Document 1: WO, 93/02125, A1

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/JP 00/02568

Document 2: WO, 92/15634, A1

Document 3: US, 2926117, A

Document 4: WO, 92/16579, A1

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
〔PCT36条及びPCT規則70〕

REC'D 03 AUG 2001

WIPO

出願人又は代理人 の書類記号 WO-SS2000-2	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式PCT/ IPEA/416）を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO0/02568	国際出願日 (日.月.年) 19.04.00	優先日 (日.月.年) 21.04.99
国際特許分類 (IPC) Int Cl ⁷ C08L77/00, C08J3/03 // C09D177/00, C09J177/00, C10M107/44		
出願人 (氏名又は名称) 住友精化株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条（PCT36条）の規定に従い送付する。

2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。

☐ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)
この附属書類は、全部で ページである。

3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

- I ☒ 国際予備審査報告の基礎
- II ☐ 優先権
- III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
- IV ☐ 発明の単一性の欠如
- V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- VI ☐ ある種の引用文献
- VII ☐ 国際出願の不備
- VIII ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 08.11.00	国際予備審査報告を作成した日 18.07.01	
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 田名部 拓也 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 9738

様式PCT/IPEA/409 (表紙) (1998年7月)

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
 PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

☐ 明細書 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
 明細書 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 明細書 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

☐ 請求の範囲 第 _____ 項、 出願時に提出されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

☐ 図面 第 _____ ページ/図、 出願時に提出されたもの
 図面 第 _____ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 図面 第 _____ ページ/図、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

☐ 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性(N)

請求の範囲

有

請求の範囲

1-18

無

進歩性(IS)

請求の範囲

有

請求の範囲

1-18

無

産業上の利用可能性(IA)

請求の範囲

有

請求の範囲

1-18

無

2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

請求の範囲1-18に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献1-4から新規性を有さない。

文献1には、約20ミクロン未満の粒子径を有するピペラジン含有ポリアミド樹脂の、水性分散液が開示されている。また、水性分散液が、ピペラジン含有ポリアミド樹脂の残留酸を中和するための塩基を含むことも開示されている。

文献2には、10ミクロンより小さい平均直径を有するポリアミド樹脂の、水性分散液が開示されている。また、水性分散液が、ポリアミド樹脂を中和するための塩基を含むことも開示されている。

文献3には、ポリアミド樹脂の水性分散液が開示されている。また、水性分散液が、ポリアミド樹脂の遊離カルボキシル基と反応するための塩基を含むことも開示されている。

文献4には、ポリアミド樹脂、水、中和用の塩基を含む、水性マイクロ分散剤が開示されている。また、水性マイクロ分散剤中のポリアミド樹脂の粒子が、約1000ナノメートル未満のサイズを有することも開示されている。

文献1 WO 93/02125 A1

文献2 WO 92/15634 A1

文献3 US 2926117 A

文献4 WO 92/16579 A1

国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第40、41条)
[PCT 18 条、PCT 規則43、44]

出願人又は代理人 WO- 書類記号 SS 2000-2	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記 5 を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO0/02568	国際出願日 (日.月.年) 19.04.00	優先日 (日.月.年) 21.04.99
出願人 (氏名又は名称) 住友精化株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条 (PCT 18 条) の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない (第 I 欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している (第 II 欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第47条 (PCT 規則38.2(b)) の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl⁷ C08L77/00, C08J3/03 //C09D11/00, C09D177/00,
C09J177/00, C10M107/44

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl⁷ C08L77/00-77/12, C08J3/00-3/28,
C09D11/00-11/20, C09D177/00-177/12, C09J177/00-177/12,
C10M107/44

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO, 93/02125, A1 (Union Camp Corporation) 4. 2 月. 1993 (04. 02. 93) クレーム、第13頁第1~14 行、第14頁第11~36行、第16頁第28行~第17行第13 行、例1 & JP, 6-509824、A	1-18
X	WO, 92/15634, A1 (Union Camp Corporation) 17. 9 月. 1992 (17. 09. 92) 例4, クレーム & JP, 5- 507521、A	1-18

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 07. 00

国際調査報告の発送日

25.07.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小野寺 務

4J

9738

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US, 2926117, A (General Mills, Inc.) 23. 2月. 1960 (23. 02. 60) 第1欄第15～24行、第2欄第3～7行、第30～36行、第37～44行、第45～48行、第3欄第37～38行 (ファミリーなし)	1-18
X	WO, 92/16579, A1 (Union Camp Corporation) 1. 10月. 1992 (01. 10. 92) クレーム、第14頁第21～27行、第15頁第16行第16行第5行、第16頁第33行～第17頁第26行、第19頁第23行～第20頁第9行 & JP, 5-507114, A	1-18
A	EP, 328301, A2 (Union Camp Corporation) 16. 8月. 1989 (16. 08. 89) クレーム& JP, 2-004862, A	1-18

(51) 国際特許分類 C08L 77/00, C08J 3/03 // C09D 11/00, 177/00, C09J 177/00, C10M 107/44	A1	(11) 国際公開番号 WO00/64979 (43) 国際公開日 2000年11月2日(02.11.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP00/02568 (22) 国際出願日 2000年4月19日(19.04.00) (30) 優先権データ 特願平11/113056 1999年4月21日(21.04.99) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 住友精化株式会社 (SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO., LTD.)[JP/JP] 〒675-0145 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 Hyogo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 荒木英一(ARAKI, Eiichi)[JP/JP] 杉原範洋(SUGIHARA, Norihiro)[JP/JP] 中尾佳一郎(NAKAO, Kaichiro)[JP/JP] 眞鍋浩司(MANABE, Hiroshi)[JP/JP] 〒672-8076 兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精化株式会社 機能樹脂研究所内 Hyogo, (JP) (74) 代理人 吉田 稔, 外(YOSHIDA, Minoru et al.) 〒543-0014 大阪府大阪市天王寺区玉造元町2-32-1301 Osaka, (JP)		(81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: AQUEOUS POLYAMIDE RESIN DISPERSION AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME (54) 発明の名称 ポリアミド樹脂水性分散液およびその製造方法 (57) Abstract An aqueous polyamide resin dispersion comprising dispersed particles of a polyamide resin, a basic substance, and water. The dispersed polyamide resin particles have a weight-average particle diameter of 0.1 to 10 μm . In the polyamide resin, the ratio of terminal carboxyl groups to terminal amino groups is 60/40 to 100/0. The amount of the basic substance is 0.2 to 3.0 mol per mol of the terminal carboxyl groups. This aqueous polyamide resin dispersion can be produced by adding a polyamide resin to an aqueous dispersion medium containing a basic substance in an amount of 0.2 to 3.0 mol per mol of the terminal carboxyl groups contained in the polyamide resin.		

本発明のポリアミド樹脂水性分散液は、ポリアミド樹脂分散粒子と、塩基性物質と、水と、を含んでいる。上記ポリアミド樹脂分散粒子は、重量平均粒子径が $0.1\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ である。上記ポリアミド樹脂における、末端カルボキシル基と末端アミノ基の割合が $60/40 \sim 100/0$ である。上記塩基性物質の添加量は、上記末端カルボキシル基 1mol に対して、 $0.2 \sim 3.0\text{mol}$ である。このようなポリアミド樹脂水性分散液は、ポリアミド樹脂を、当該ポリアミド樹脂の末端カルボキシル基 1mol に対して $0.2 \sim 3.0\text{mol}$ の塩基性物質を含む水性分散媒中に添加することにより製造することができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサウ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	MZ	モザンビーク	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノールウェー	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

明細書

ポリアミド樹脂水性分散液およびその製造方法

5 技術分野

本発明は、水性分散媒中にポリアミド樹脂粒子が分散したポリアミド樹脂水性分散液およびその製造方法に関する。

背景技術

- 10 ポリアミド樹脂水性分散液は、これを基材にコーティングして塗膜を形成することにより、耐油性、耐溶剤性、耐薬品性、耐磨耗性、気体遮断性、接着性等を付与することができる。このため、ポリアミド樹脂水性分散液は、水性インキ、繊維処理剤、繊維目止め剤、紙処理剤、バインダー、潤滑剤、鋼板表面処理剤、表面改質剤、およびホットメルト接着剤などに広く利用されている。
- 15 ポリアミド樹脂は、製造プロセス上、水性分散媒中において乳化重合により直接製造し、水性分散媒中に分散させるのが困難である。このため、ポリアミド樹脂水性分散液を製造する方法としては、予め縮重合や開環重合により形成されたポリアミド樹脂を、水性媒体中に分散させる方法が種々に提案されている。水性媒体中に分散させる方法としては、再沈殿法や後乳化法が挙げられる。
- 20 再沈殿法は、ポリアミド樹脂を有機溶剤に溶解した後にポリアミド樹脂を再沈殿させ、有機溶媒を水溶媒と置換する方法である（例えば、日本国特開昭61-223059号公報および日本国特開昭63-186738号公報を参照）。
- 25 しかしながら、再沈殿法には、主として次の問題がある。第1に、再沈殿法により得られるポリアミド樹脂の粒子は、その粒径が大きいため、製造されたポリアミド樹脂水性分散液の用途が限定されてしまう。第2に、ポリアミド樹脂の粒子は、有機溶媒を水溶媒に置換する際などに再凝集する場合が多く、再沈殿法により得られるポリアミド樹脂水性分散液は、静置安定性が低い。第3に、再沈殿法は、有機溶媒を水溶媒に置換する工程を含むので製造プロセスが煩雑となる。
- 後乳化法では、次のようにしてポリアミド樹脂が水性媒体中に分散される。第

1のステップとして、ポリアミド樹脂を水不溶性または難溶性の有機溶剤に溶解し、ポリアミド樹脂溶液を調製する。第2のステップとして、ポリアミド樹脂溶液を乳化剤とともに水性媒体中に混合して混合液を調整する。第3のステップとして、特殊な乳化装置を使用して高剪断力で混合液を攪拌乳化する。第4のステップとして、混合液から有機溶剤を除去することにより、ポリアミド樹脂水性分散液が得られる。

しかしながら、後乳化法には、主として次の問題がある。第1に、ポリアミド樹脂は有機溶剤に対する溶解度が小さいため、後乳化法は生産性が低く、経済的な方法とは言い難い。第2に、後乳化法では、有機溶媒を除去する際に発泡を伴うことから発泡を制御する工程が必要となるため、作業工程が複雑となり、経済的に不利である。第3に、後乳化法により得られるポリアミド樹脂水性分散液中には有機溶剤や乳化剤が残存することが避けられない。第4に、後乳化法は、多量の有機溶媒を使用するため、作業環境の悪化や環境汚染を招く恐れがある。

15 発明の開示

本発明は、上記した種々の課題を解決することをその目的としている。

本発明の第1の側面により提供されるポリアミド樹脂水性分散液は、ポリアミド樹脂分散粒子と、塩基性物質と、水と、を含み、かつ、上記ポリアミド樹脂分散粒子は、重量平均粒子径が $0.1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 、末端カルボキシル基と末端アミノ基の割合が $60/40\sim 100/0$ であり、上記塩基性物質の添加量は、上記末端カルボキシル基 1mol に対して、 $0.2\sim 3.0\text{mol}$ であることを特徴としている。

ポリアミド樹脂は、末端にカルボキシル基および／またはアミノ基を有している。カルボキシル基は、一般に水に対する電離度が比較的に小さい。しかしながら、カルボキシル基を塩基性物質と共存させれば、水溶液（水性分散媒）に対するカルボキシル基の電離が促進される。したがって、上記ポリアミド樹脂水性分散液では、塩基性物質の添加により、ポリアミド樹脂分散粒子の末端カルボキシル基の電離が促進されて、水性分散媒に対する分散能が向上する。

ポリアミド樹脂分散粒子が凝集する原因は、粒子間に作用する引力である。こ

- の引力の1つとしては、水素結合によるものが考えられる。上記ポリアミド樹脂分散粒子は、カルボキシル基の割合に比べて、アミノ基の割合が相対的に小さくされている。このため、上記ポリアミド樹脂水性分散液では、上記ポリアミド樹脂分散粒子どうしに作用する水素結合力を相対的に小さくでき、ポリアミド樹脂分散粒子どうしの過剰な凝集が抑制される。

このように、上記ポリアミド樹脂水性分散液では、各ポリアミド樹脂分散粒子どうしの過剰な凝集が抑制されていることから、静置安定性に優れたものとなる。

好ましくは、塩基性物質としては、アルカリ金属水酸化物またはアミノ化合物を使用を使用する。

- 10 アルカリ金属酸化物としては、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムなどが挙げられる。

本発明でいうアミノ化合物には、アンモニアも含まれる。

- 本発明の第2の側面により提供されるポリアミド樹脂水性分散液の製造方法は、ポリアミド樹脂を、当該ポリアミド樹脂の末端カルボキシル基1molに対して
15 0.2～3.0molの塩基性物質を含む水性分散媒中に添加することを特徴としている。

- 既述のとおり、カルボキシル基の電離は、塩基性物質とポリアミド樹脂とを共存させることにより促進され、ポリアミド樹脂粒子間の過剰な凝集を抑制することができる。上記ポリアミド樹脂水性分散液の製造方法では、塩基性物質を含んだ水性分散媒を使用するので、ポリアミド樹脂粒子の径が小さく、静置安定性に優れたポリアミド樹脂水性分散液が得られる。

- 上記水性分散媒における上記塩基性物質の配合量は、上記末端カルボキシル基1molに対して0.2～3.0molの範囲とするのが好ましい。上記塩基性物質の配合量が上記範囲より小さい場合には、ポリアミド樹脂の粒子の凝集は、
25 適切に抑制されないため、ポリアミド樹脂の水性分散液を得るのが困難となる。上記塩基性物質の配合量が上記範囲より大きい場合には、得られるポリアミド樹脂水性分散液が強アルカリ性となってしまう、実用的でなくなる。

好ましくは、上記塩基性物質の配合量は、上記末端カルボキシル基1molに対して0.4～2.0molとされる。上記塩基性物質の配合量を0.6～1.

5 m o l とすると特に有利な結果が得られる。

上記ポリアミド樹脂における上記末端カルボキシル基と上記末端アミノ基の割合は、60/40～100/0の範囲とするのが好ましい。

5 既述のとおり、アミノ基は、水素結合しやすいため、ポリアミド樹脂の粒子が凝集する原因の1つとなる。上記ポリアミド樹脂水性分散液の製造方法で使用されるポリアミド樹脂は、末端カルボキシル基に比べて、末端アミノ基の相対割合が小さい。したがって、上記製造方法では、末端アミノ基に起因した過剰な凝集を回避して、静置安定性に優れたポリアミド樹脂水性分散液を提供できる。

10 上記ポリアミド樹脂水性分散液の製造方法で使用されるポリアミド樹脂としては、当該ポリアミド樹脂1 k g 当たり50～3000 m m o l の末端カルボキシル基を有しているものが好ましい。末端カルボキシル基の量が上記した範囲より小さい場合には、上記ポリアミド樹脂を上記水性分散媒中に十分に分散させることができなくなる。また、ポリアミド樹脂に導入できる末端カルボキシル基には、量的な限界があることから、上限を3000 m m o l としている。ただし、ポリアミド樹脂の水性分散媒中における分散能は、ポリアミド樹脂の末端カルボキシル基の量が多いほど高くなるため、経済性を阻害しない範囲で末端カルボキシル基の量ができるだけ多いほうが好ましい。

20 さらに好ましい結果を得るためには、上記ポリアミド樹脂における末端カルボキシル基の量は、ポリアミド樹脂1 k g 当たり100～2000 m m o l の範囲とされる。

本発明のポリアミド樹脂水性分散液の製造方法では、ポリアミド樹脂としては、
—[NH(CH₂)₅CO]—、—[NH(CH₂)₆NHCO(CH₂)₄CO]—、
—[NH(CH₂)₆NHCO(CH₂)₈CO]—、—[NH(CH₂)₁₀CO]—、
—[NH(CH₂)₁₁CO]—からなる群より選ばれる少なくとも1種を構造単位
25 として含んだものが好ましく用いられる。

ポリアミド樹脂の具体例としては、6-ナイロン、66-ナイロン、610-ナイロン、11-ナイロン、12-ナイロン、6/66共重合ナイロン、6/610共重合ナイロン、6/11共重合ナイロン、6/12共重合ナイロン、6/66/11共重合ナイロン、6/66/12共重合ナイロン、6/66/11/

1 2 共重合ナイロン、6 / 6 6 / 6 1 0 / 1 1 / 1 2 共重合ナイロンなどが挙げられる。上記ポリアミド樹脂水性分散液の製造方法では、ポリアミド樹脂として、例示した重合体または共重合体を単独で使用しても、複数種を併用してもよい。

上記ポリアミド樹脂水性分散液の製造方法で使用されるポリアミド樹脂の製造方法としては、公知の方法を採用することができる。例えば、ポリアミド樹脂の製造方法としては、ジアミンとジカルボン酸との重縮合、あるいは ω -アミノ- ω' -カルボン酸の重縮合、または環状ラクタムの開環重合などを採用することができる。

ジアミンの具体例としては、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 9-ジアミノノナン、1, 10-ジアミノデカン、フェニレンジアミン、メタキシリレンジアミンなどが挙げられる。

ジカルボン酸の具体例としては、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ノナンジカルボン酸、デカンジカルボン酸、テトラデカンジカルボン酸、オクタデカンジカルボン酸、フマル酸、フタル酸、キシリレンジカルボン酸などが挙げられる。

ω -アミノ- ω' -カルボン酸の具体例としては、6-アミノカプロン酸、7-アミノヘプタン酸、9-アミノノナン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸などが挙げられる。

環状ラクタムの具体例としては、 ϵ -カプロラクタム、 ω -エナントラクタム、 ω -ラウリルラクタムなどが挙げられる。

ポリアミド樹脂における末端カルボキシル基と末端アミノ基の割合を60 / 40 ~ 100 / 0に調整するには、重縮合または開環重合の際に重合調節剤として、ジカルボン酸またはモノカルボン酸を所定量用いればよい。

上記重合調節剤として用いられるジカルボン酸の具体例としては、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ノナンジカルボン酸、デカンジカルボン酸、テトラデカンジカルボン酸、オクタデカンジカルボン酸、フマル酸、フタル酸、キシリレンジカルボン酸などが挙げられる。

上記重合調節剤として用いられるモノカルボン酸の具体例としては、カブロン酸、ヘプタン酸、ノナン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸等などが挙げられる。

上記水性分散媒に配合する塩基性物質としては、アルカリ金属水酸化物またはアミノ化合物などが挙げられる。

- 5 上記アルカリ金属水酸化物としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム、水酸化フランシウムが挙げられる。本発明では、これらのアルカリ金属水酸化物のうち、ポリアミド樹脂の分散性を効果的に高めることができる水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムが好ましく使用される。

- 10 上記アミノ化合物としては、公知のアミノ化合物を使用することができ、アンモニアも含まれる。

上記水性分散媒における水分量は、ポリアミド樹脂 100 重量部に対して、300～1500 重量部とするのが好ましい。上記水分量がこの範囲より小さい場合には、上記ポリアミド樹脂を十分に上記水性分散媒に分散させることができず、

- 15 上記水分量が上記範囲より大きい場合には、得られるポリアミド樹脂水性分散液中のポリアミド樹脂の濃度が不当に低くなってしまう。

さらに好ましい結果を得るためには、上記水分量は、ポリアミド樹脂 100 重量部に対して、100～500 重量部の範囲とされる。

- 20 上記水性分散媒には、得られるポリアミド樹脂水性分散液の物性を損なわない範囲で、高分子分散剤、無機分散剤、アニオン系界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤あるいは酸化防止剤などの各種添加剤を添加してもよい。

高分子分散剤としては、ポリアクリル酸塩、ポリスチレンスルホン酸塩、スチレン無水マレイン酸塩、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロースなどが挙げられる。

- 25 無機分散剤としては、アルミナゾル、シリカゾル、リン酸カルシウムなどが挙げられる。

アニオン系界面活性剤としては、ロジン酸塩、脂肪酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩などが挙げられる。

ノニオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、グリ

セリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エタノールアミドなどが挙げられる。

- 好ましい実施形態においては、上記ポリアミド樹脂は、当該ポリアミド樹脂の軟化点以上に加熱された状態で水性分散媒中に分散される。ポリアミド樹脂は、
- 5 その軟化点以上に加熱すれば、分子間の絡み合いや粒子間の凝集が解かれる。このため、ポリアミド樹脂粒子の粒子径を小さくできる。また、既述のとおり、ポリアミド樹脂におけるカルボキシル基の存在と塩基性物質の添加によりポリアミド樹脂粒子間の凝集（または再凝集）が抑制されているので、ポリアミド樹脂の粒子は径の小さいまま適切に分散した状態で水性分散液中で保持される。
- 10 ポリアミド樹脂の加熱温度は、例えばポリアミド樹脂の融点（構造単位の種類や重合度など）に応じて設定されるため、一義的には決定できない。ただし、加熱温度が不当に低い場合には、ポリアミドが十分に軟化せず水性分散液中に分散させることができない反面、加熱温度が不当に高い場合には、ポリアミド樹脂の劣化が懸念される。このため、ポリアミド樹脂の加熱温度は、概ね70～300℃、
- 15 好ましくは90～220℃の範囲とされる。

好ましくは、ポリアミド樹脂は、当該ポリアミド樹脂が添加された水性分散媒に剪断力を加えて水性分散媒中に分散される。

- ポリアミド樹脂が添加された水性分散媒に剪断力が加えられれば、剪断力により、ポリアミド樹脂の分子間の絡み合いおよび／又は粒子間の凝集が解かれる。
- 20 このため、ポリアミド樹脂の粒子の径を小さくできるとともに、ポリアミド樹脂の粒子を水性分散媒に均一に分散させることができる。

- 水性分散媒への剪断力の付与は、例えば水性分散媒を攪拌することにより達成することができる。水性分散媒を攪拌するには、例えば攪拌翼を回転させればよい。この場合、攪拌翼の回転数は、例えば毎分100～500回とされる。攪拌
- 25 翼の回転数を毎分100回以上とするのは、十分な攪拌作用を得るためである。攪拌翼を毎分500回を超えて回転させても、回転数の増加に見合うだけの効果が得られず、却ってコスト的に不利となる。

発明を実施するための最良の形態

本発明のポリアミド樹脂水性分散液を製造するには、次の２つ方法が考えられる。

第１の製造方法は、次のステップを含む。

- 5 第１のステップとして、所定量のポリアミド樹脂、水および塩基性物質を、分散槽中に一括して供給する。

第２のステップとして、ポリアミド樹脂が水性分散媒中で軟化する温度以上まで、水性分散媒を攪拌翼を用いて毎分１００～５００回転で攪拌しながら加熱し、水性分散媒ないしポリアミド樹脂を昇温する。

- 10 第３のステップとして、ポリアミド樹脂が軟化する温度以上に水性分散媒ないしポリアミド樹脂の温度を保持して、引き続き毎分１００～５００回転で攪拌翼を回転させて１０～６０分程度攪拌する。

第２の製造方法は、次のステップを含む。

- 15 第１のステップとして、分散槽中を、ポリアミド樹脂が水性分散媒中で軟化する温度以上に予め加熱し、加圧しておく。

第２のステップとして、分散槽における加熱と加圧状態を維持し、且つ、攪拌翼を毎分１００～５００回転させた状態で、所定量の溶融させたポリアミド樹脂、水および塩基性物質を個別に順次分散槽に投入する。

- 20 第３のステップとして、引き続き分散槽中をポリアミド樹脂が水性分散媒中で軟化する温度以上に保持しつつ、攪拌翼を毎分１００～５００回転で１０～６０分程度攪拌する。

- 25 上記した各方法で使用される分散槽は、ポリアミド樹脂が水性分散媒中で軟化する温度以上の温度に加熱できる手段と、内容物に剪断力を与えることのできる攪拌手段を備えた耐圧容器であればよい。上記各製造方法で使用される分散槽としては、例えば攪拌機付き耐圧オートクレーブなどを使用することができる。

上記いずれの製造方法においても、ポリアミド樹脂は、水性分散媒中で軟化した状態で、攪拌により剪断力を受ける。このため、ポリアミド樹脂は、分子間の絡み合いや粒子間の凝集が解かれ、その粒子径が小さくなって、水性分散媒中に均一に分散される。しかも、ポリアミド樹脂は、塩基性物質の作用により末端カ

ルボキシシル基の電離が促進される。電離したカルボキシシル基（カルボキシラートイオン）は、水性分散媒中で安定した乳化剤の役割を果たすため、ポリアミド樹脂全体としての親水性が高まり、製造工程における粒子間の過剰な凝集が抑制される。その結果、上記いずれの製造方法においても、重量平均粒子径 0.1 ~ 1.0 μm の微細なポリアミド樹脂粒子が水性分散媒中に分散した水性分散液が得られる。

このようにして得られたポリアミド樹脂水性分散液は、用途に応じて、半透膜などの適当な濃縮手段を用いて任意の濃度に調整してもよい。

また、得られたポリアミド樹脂水性分散液をそのまま、または遠心分離や濾過により固液分離した後、噴霧乾燥等の乾燥手段によって微粉末化し使用することもできる。

次に、本発明の実施例を比較例とともに挙げ、より具体的に説明する。ただし、本発明の技術的思想の範囲は、これら実施例によっては限定されない。

15 [実施例 1]

本実施例では、タービン型の攪拌翼および加熱ジャケットを備えたオートクレーブ内に原材料を仕込んでオートクレーブを密封した後、原材料を加熱するとともに剪断力を加えることによりポリアミド樹脂水性分散液の製造を試みた。

オートクレーブは、内径 700 mm、高さ 1500 mm、内容積 450 L である。攪拌翼は、直径が 350 mm とされている。加熱ジャケットは、加熱した油を循環させる構成とされている。

原材料は、6/66/12 共重合ナイロン 120 kg、水 179.6 kg および水酸化ナトリウム 0.4 kg (10 mol) とした。6/66/12 共重合ナイロンとしては、末端カルボキシシル基と末端アミノ基の割合が 87/13、末端カルボキシシル基の量がポリアミド樹脂 1 kg に対して 130 mmol とされたものを使用した。

オートクレーブ内の加熱は、150℃まで昇温した後に、150℃で30分保持することにより行った。攪拌翼の回転数は、毎分150回とした。

このようにして加熱・攪拌した後、オートクレーブ内の内容物を50℃まで冷

却してから内容物をオートクレーブから取り出し、本発明のポリアミド樹脂水性分散液とした。

- このポリアミド樹脂分散液について、ポリアミド樹脂の重量平均粒子径をレーザー一回折式粒度分布測定装置（島津製作所製SALD2000）で測定したところ、重量平均粒子径は $1.2\mu\text{m}$ であった。50℃で1ヶ月放置した後のポリアミド樹脂分散液を観察したところ、ポリアミド樹脂の凝集分離や浮上分離は全く見られず、静置安定性に優れたものであった。

[実施例2]

- 10 本実施例では、6/66/12共重合ナイロンとして、末端カルボキシル基と末端アミノ基の割合が92/8、末端カルボキシル基の量がポリアミド樹脂1kgに対して165mmolとされたものを使用し、水178.8kgおよび水酸化カリウム1.2kg（21.8mol）を原材料とした以外は実施例1と同様の条件でポリアミド樹脂分散液の製造を試みた。
- 15 得られたポリアミド樹脂分散液について、ポリアミド樹脂の重量平均粒子径をレーザー一回折式粒度分布測定装置（島津製作所製SALD2000）で測定したところ、重量平均粒子径は $0.3\mu\text{m}$ であった。50℃で1ヶ月放置した後のポリアミド樹脂分散液を観察したところ、ポリアミド樹脂の凝集分離や浮上分離は全く見られず、静置安定性に優れたものであった。

20

[実施例3]

- 本実施例では、原材料を6/66/11/12共重合ナイロン120kg、水179.2kgおよび水酸化ナトリウム0.8kg（20.0mol）とした。
- 6/66/11/12共重合ナイロンは、末端カルボキシル基と末端アミノ基の割合が72/28、末端カルボキシル基の量がポリアミド樹脂1kgに対して170mmolとされたものを使用した。この原材料を用いて、実施例1と同様のオートクレーブを使用して、ポリアミド樹脂分散液の製造を試みた。オートクレーブ内の加熱は、170℃まで昇温した後に、170℃で30分保持することにより行い、攪拌翼の回転数は、毎分150回とした。

得られたポリアミド樹脂分散液について、ポリアミド樹脂の重量平均粒子径をレーザー回折式粒度分布測定装置（島津製作所製SALD2000）で測定したところ、重量平均粒子径は $1.1\mu\text{m}$ であった。50℃で1ヶ月放置した後のポリアミド樹脂分散液を観察したところ、ポリアミド樹脂の凝集分離や浮上分離は
5 全く見られず、静置安定性に優れたものであった。

[実施例4]

本実施例では、原材料を6/12共重合ナイロン120kg、水179.4kgおよび水酸化カリウム0.6kg（10.7mol）とした。6/12共重合
10 ナイロンは、末端カルボキシル基と末端アミノ基の割合が88/12、末端カルボキシル基の量がポリアミド樹脂1kgに対して120mmolとされたものを使用した。この原材料を用いて、実施例1と同様のオートクレーブを使用して、ポリアミド樹脂分散液の製造を試みた。オートクレーブ内の加熱は、170℃まで昇温した後に、170℃で30分保持することにより行い、攪拌翼の回転数は、
15 毎分150回とした。

得られたポリアミド樹脂分散液について、ポリアミド樹脂の重量平均粒子径をレーザー回折式粒度分布測定装置（島津製作所製SALD2000）で測定したところ、重量平均粒子径は $1.8\mu\text{m}$ であった。50℃で1ヶ月放置した後のポリアミド樹脂分散液を観察したところ、ポリアミド樹脂の凝集分離や浮上分離は
20 全く見られず、静置安定性に優れたものであった。

[実施例5]

本実施例では、原材料を6/66/610/11/12共重合ナイロン120kg、水179.5kgおよび水酸化ナトリウム0.5kg（12.5mol）
25 とした。6/66/610/11/12共重合ナイロンは、末端カルボキシル基と末端アミノ基の割合が66/34、末端カルボキシル基の量がポリアミド樹脂1kgに対して120mmolとされたものを使用した。この原材料を用いて、実施例1と同様のオートクレーブを使用して、ポリアミド樹脂分散液の製造を試みた。オートクレーブ内の加熱は、150℃まで昇温した後に、150℃で30

分保持することにより行い、攪拌翼の回転数は、毎分150回とした。

得られたポリアミド樹脂分散液について、ポリアミド樹脂の重量平均粒子径をレーザー回折式粒度分布測定装置（島津製作所製SALD2000）で測定したところ、重量平均粒子径は2.3 μm であった。50℃で1ヶ月放置した後のポリアミド樹脂分散液を観察したところ、ポリアミド樹脂の凝集分離や浮上分離は全く見られず、静置安定性に優れたものであった。

[実施例6]

本実施例では、原材料を12-ナイロン120kg、水179.2kgおよび水酸化ナトリウム0.4kg（10.0mol）とした。12-ナイロンとしては、末端カルボキシル基と末端アミノ基の割合が85/15、末端カルボキシル基の量がポリアミド樹脂1kgに対して90mmolとされたものを使用した。この原材料を用いて、実施例1と同様のオートクレーブを使用して、ポリアミド樹脂分散液の製造を試みた。オートクレーブ内の加熱は、200℃まで昇温した後に、200℃で30分保持することにより行い、攪拌翼の回転数は、毎分150回とした。

得られたポリアミド樹脂分散液について、ポリアミド樹脂の重量平均粒子径をレーザー回折式粒度分布測定装置（島津製作所製SALD2000）で測定したところ、重量平均粒子径は3.8 μm であった。50℃で1ヶ月放置した後のポリアミド樹脂分散液を観察したところ、ポリアミド樹脂の凝集分離や浮上分離は全く見られず、静置安定性に優れたものであった。

[比較例1]

本比較例では、原材料を6/66/12共重合ナイロン120kg、および水180.0kgとした。すなわち、本比較例の原材料には、塩基性化合物が含まれていない。なお、6/66/12共重合ナイロンとしては、実施例1と同様のものを使用した。

この原材料を用いて、実施例1と同様のオートクレーブを使用して、ポリアミド樹脂分散液の製造を試みた。オートクレーブ内の加熱は、150℃まで昇温し

た後に、150℃で30分保持することにより行い、攪拌翼の回転数は、毎分150回とした。

このようにして得られた内容物は、ポリアミド樹脂が塊状であり、水性分散液は得られなかった。

5

[比較例2]

本比較例では、原材料を6/66/12共重合ナイロン120kg、水179.6kg、および水酸化ナトリウム0.1kg(2.5mol)とした。6/66/12共重合ナイロンとしては、実施例1と同様のものを使用した。

10 この原材料を用いて、実施例1と同様のオートクレーブを使用して、ポリアミド樹脂分散液の製造を試みた。オートクレーブ内の加熱は、150℃まで昇温した後に、150℃で30分保持することにより行い、攪拌翼の回転数は、毎分150回とした。

15 このようにして得られた内容物は、ポリアミド樹脂が凝集した状態であり、水性分散液は得られなかった。

[比較例3]

本比較例では原材料を6/66/12共重合ナイロン120kg、水179.6kg、および水酸化ナトリウム0.14kg(3.5mol)とした。6/66/12共重合ナイロンとしては、末端カルボキシル基と末端アミノ基の割合が18/82、末端カルボキシル基の量がポリアミド樹脂1kgに対して30mmolとされたものを使用した。

25 この原材料を用いて、実施例1と同様のオートクレーブを使用して、ポリアミド樹脂分散液の製造を試みた。なお、オートクレーブ内の加熱は、150℃まで昇温した後に、150℃で30分保持することにより行い、攪拌翼の回転数は、毎分150回とした。

このようにして得られた内容物は、ポリアミド樹脂が凝集した状態であり、水性分散液は得られなかった。

[比較例 4]

本比較例では原材料を 6 / 6 6 / 1 2 共重合ナイロン 1 2 0 k g、水 1 7 9 . 6 k g、および水酸化ナトリウム 0 . 4 k g (1 0 . 0 m o l) とした。6 / 6 6 / 1 2 共重合ナイロンとしては、比較例 3 と同様なものを使用した。

- 5 この原材料を用いて、実施例 1 と同様のオートクレーブを使用して、ポリアミド樹脂分散液の製造を試みた。なお、オートクレーブ内の加熱は、1 5 0 °C まで昇温した後に、1 5 0 °C で 3 0 分保持することにより行い、攪拌翼の回転数は、毎分 1 5 0 回とした。

- 10 このようにして得られた内容物は、ポリアミド樹脂が凝集した状態であり、水性分散液は得られなかった。

請求の範囲

1. ポリアミド樹脂分散粒子と、塩基性物質と、水と、を含み、かつ、

上記ポリアミド樹脂分散粒子は、重量平均粒子径が $0.1 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ であり、

上記ポリアミド樹脂における末端カルボキシル基と末端アミノ基の割合が $60/40 \sim 100/0$ であり、

上記塩基性物質の添加量は、上記末端カルボキシル基 1mol に対して、 $0.2 \sim 3.0 \text{mol}$ である、ポリアミド樹脂水性分散液。

10

2. 上記塩基性物質は、アルカリ金属水酸化物またはアミノ化合物である、請求項 1 に記載のポリアミド樹脂水性分散液。

15

3. 上記アルカリ金属水酸化物は、水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムである、請求項 2 に記載のポリアミド樹脂水性分散液。

4. 上記末端カルボキシル基の量は、上記ポリアミド樹脂 1kg 当たり $50 \sim 3000 \text{mmol}$ とされている、請求項 1 に記載のポリアミド樹脂水性分散液。

20

5. 上記ポリアミド樹脂は、 $-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}-$ 、 $-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$ 、 $-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_8\text{CO}-$ 、 $-\text{NH}(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}-$ 、 $-\text{NH}(\text{CH}_2)_{11}\text{CO}-$ からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を構造単位としている、請求項 1 に記載のポリアミド樹脂水性分散液。

25

6. 上記水の割合は、ポリアミド樹脂 100 重量部に対して、 $30 \sim 1500$ 重量部である、請求項 1 に記載のポリアミド樹脂水性分散液。

7. ポリアミド樹脂を、当該ポリアミド樹脂の末端カルボキシル基 1 m o l に対して 0. 2 ~ 3. 0 m o l の塩基性物質を含む水性分散媒中に添加することを特徴とする、ポリアミド樹脂水性分散液の製造方法。
- 5 8. 上記ポリアミド樹脂は、末端カルボキシル基と末端アミノ基の割合が 6 0 / 4 0 ~ 1 0 0 / 0 である、請求項 7 に記載のポリアミド樹脂水性分散液の製造方法。
- 10 9. 上記末端カルボキシル基の量は、上記ポリアミド樹脂 1 k g 当たり 5 0 ~ 3 0 0 0 m m o l とされている、請求項 7 に記載のポリアミド樹脂水性分散液の製造方法。
10. 上記ポリアミド樹脂は、 $-[\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}]-$ 、 $-[\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}]-$ 、 $-[\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_8\text{CO}]-$ 、
15 $[\text{NH}(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}]-$ 、 $-[\text{NH}(\text{CH}_2)_{11}\text{CO}]-$ からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を構造単位としている、請求項 7 に記載のポリアミド樹脂水性分散液の製造方法。
11. 上記塩基性物質は、アルカリ金属水酸化物またはアミノ化合物である、請求
20 項 7 に記載のポリアミド樹脂水性分散液の製造方法。
12. 上記アルカリ金属水酸化物は、水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムである、請求項 1 1 に記載のポリアミド樹脂水性分散液の製造方法。
- 25 13. 上記水性分散媒は、上記ポリアミド樹脂 1 0 0 重量部に対して、3 0 ~ 1 5 0 0 重量部の水を含んでいる、請求項 7 に記載のポリアミド樹脂水性分散液の製造方法。

14. 上記ポリアミド樹脂は、当該ポリアミド樹脂が軟化する温度以上に加熱した状態で上記水性分散媒中に分散される、請求項 7 に記載のポリアミド樹脂水性分散液の製造方法。
- 5 15. 上記ポリアミド樹脂の加熱は、70℃～300℃で行なう、請求項 14 に記載のポリアミド樹脂水性分散液の製造方法。
16. 上記ポリアミド樹脂は、当該ポリアミド樹脂が添加された上記水性分散媒に剪断力を加えた状態で上記水性分散媒中に分散される、請求項 15 に記載のポリアミド樹脂水性分散液の製造方法。
- 10 17. 上記水性分散媒への剪断力の付与は、攪拌翼を回転させることにより行う、請求項 16 に記載のポリアミド樹脂水性分散液の製造方法。
- 15 18. 上記攪拌翼の回転数は、毎分 100～500 回である、請求項 17 に記載のポリアミド樹脂水性分散液の製造方法。

